文章编号:1674-2869(2025)03-0267-07

新型富氮多孔有机材料的合成及催化性能研究

韩 冰[1],梁 恩[1],张 诣[2],黎俊波[2],余响林*[1]
1.武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205;
2.武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:多孔有机材料(POPs)凭借其低骨架密度、高比表面积、可调孔径、易功能化及优异稳定性等特点,在气体吸附、分离及非均相催化领域展现出重要应用潜力。通过"自下而上"的分子设计策略,将富氮嘧啶杂环结构单元精准引入POPs骨架,成功制备了新型氮掺杂多孔材料TMB-TPAD-POP。采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)和氮气吸附-脱附等温线等技术系统表征了材料的晶体结构、微观形貌、热稳定性及孔隙特性。以苯甲醛与丙二腈的Knoevenagel缩合为模型反应,在80 ℃条件下,TMB-TPAD-POP展现出显著催化性能,8 h内产率达99%。机理研究表明:联嘧啶环中相邻氮原子协同活化底物:其孤对电子可活化丙二腈的α-C,促进碳负离子的高效形成,并通过稳定反应中间态显著降低活化能,从而实现产率的显著提升。本研究为构建高效氮杂环催化体系提供了新的设计思路,拓展了功能化POPs在有机合成中的应用。

关键词:多孔有机材料;氮掺杂;催化;Knoevenagel缩合
中图分类号:O643.36 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1799/TQ.202502005

Synthesis of a novel nitrogen-rich porous organic polymer and its catalytic performance

HAN Bing[1], *LIANG En*[1], *ZHANG Yi*[2], *LI Junbo*[2], *YU Xianglin*[*1]
1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Porous organic polymers (POPs) have emerged as promising materials for gas adsorption, separation, and heterogeneous catalysis, owing to their low skeletal density, high specific surface area, tunable pore size, facile functionalization, and exceptional stability. In this study, a novel nitrogen-doped porous material, TMB-TPAD-POP, was successfully synthesized through a "bottom-up" molecular design strategy that precisely incorporated nitrogen-rich pyrimidine heterocyclic units into the POP framework. The material was systematically characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG), and nitrogen adsorption-desorption isotherms to elucidate its crystal structure, micromorphology, thermal stability, and porosity. When employed as a catalyst for the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and malononitrile under solvent-free conditions at 80 ℃, TMB-TPAD-POP demonstrated outstanding catalytic performance, achieving a 99% yield within 8 hours. Mechanistic studies revealed that adjacent nitrogen atoms in the bipyrimidine rings synergistically activate substrates: their lone-pair electrons facilitate the activation of the α-C in malononitrile, enabling efficient formation of carbon nucleophiles, while simultaneously stabilizing reaction intermediates to significantly

收稿日期:2025-02-18
基金项目:国家自然科学基金(51203127)
作者简介:韩 冰,硕士研究生。Email:1575605905@qq.com
***通信作者**:余响林,博士,教授。Email:yxlin2002@163.com
引文格式:韩冰,梁恩,张诣,等.新型富氮多孔有机材料的合成及催化性能研究[J].武汉工程大学学报,2025,47(3):267-273.

reduce the activation energy, thereby enhancing the reaction yield. This study provides a new design strategy for constructing high-performance nitrogen-rich catalytic systems and expands the application of functionalized POPs in organic synthesis.

Keywords: porous organic materials; nitrogen doping; catalysis; Knoevenagel condensation

Knoevenagel缩合是有机合成过程中形成不饱和双键的主要方法之一,如何快速、环保、高效地催化Knoevenagel缩合是目前的研究热点。多孔有机材料(porous organic polymers, POPs)具有大的比表面积,丰富的孔道结构以及结构可修饰的特点,使得其在气体分离[1]、污染物吸附[2]、化学传感器[3]以及非均相催化[4-5]领域具备巨大的优势。POPs大的比表面积和孔容积,有利于物质的传输[6],其良好的稳定性使得在催化结束后易于分离并循环利用。富氮有机多孔材料在具备多孔材料特性的同时,掺杂的氮原子还可以与金属元素形成配位键[7],固定金属元素作为催化活性位点[8],同时氮原子本身还可作为催化位点[9-10]。Jiang等制备了一类基于三聚氰胺的富氮介孔COF材料,并将其作为载体,通过与醋酸钯搅拌成功将Pd元素配位到COF结构中,得到Pd@OC-MA,该材料在室温下的水介质中能够高效催化Miyaura Suzuki偶联并且具有优异的选择性。Pd@OC-MA催化性能优异,制备过程简单,有良好的选择性,结构稳定,多次循环利用后仍然有较高的催化活性[11]。具有更高孔隙率和氮含量的氮化碳在催化方面具有空间。Liu等[12]以双氰胺为前驱体,采用简易浸渍法制备了一系列SBA-15负载型氮化碳催化剂(CN/SBA15),并应用于苯甲醛与丙二腈的Knoevenagel缩合反应,合成的CN/SBA15-400催化剂具有高含量的氮,并在Knoevenagel缩合中表现出优异的催化活性。Machado等通过间苯三酚和联苯胺以及1,3,5-三(4-氨基苯基)三嗪和4,4'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双(二氮烯-2,1-二基))二酚,通过重氮化连接合成了两种POPs[gBd-POP和TAPT-Bd(PhOH)$_2$-POP]。两种POPs均表现出催化4-硝基苯甲醛与氰基乙酸乙酯Knoevenagel缩合反应的性能,其中具有三嗪结构的TAPT-Bd(PhOH)$_2$-POP对Knoevenagel反应表现出最高的催化活性,在室温下1 h后,缩合转化率高达99%[13]。基于此,笔者在设计合成有机多孔材料时,利用氮原子优异的氧化还原活性、吸附配位能力,设计了拥有丰富氮元素的单体,同时为了进一步发挥POPs材料孔道结构及比表面积的优势,采用碳碳双键的连接方式来构建POPs材料,探究其结构对催化Knoevenagel缩合反应的影响。

本文以4,4',6,6'-四甲基-2,2'-联嘧啶(4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyrimidine, TMB)为结构单元,单体TMB和对苯二甲醛(terephthalaldehyde, TPAD)通过Knoevenagel缩合合成以sp^2碳连接的多孔有机材料,TMB-TPAD-POP,合成的POP具有联嘧啶富氮杂环骨架,通过多种测试手段对其结构以及性能进行了表征,同时测试了TMB-TPAD-POP在Knoevenagel缩合反应中的催化性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振仪(Aglient 400MR),比表面积测试仪(ASAP 2020),透射电子显微镜(JEM-2100),紫外分光光度计(Lambda 365),傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)(Nicolet 6700),同步热分析仪(STA449F3),透射电子显微镜(JEM-2100),场发射扫描电子显微镜(GeminiSEM 300),X射线衍射仪(D8 ADVANCE)。

用水均为去离子水,试剂均为分析纯。

1.2 样品的表征

热稳定分析使用同步热分析仪,在氮气环境下,以10 ℃/min的加热速率在30~700 ℃的温度范围内进行测试。使用X射线衍射仪表征晶体结构,使用Cu $K\alpha$阳极,工作电压为40 kV,电流为40 mA。2θ范围3°~30°,步长为0.01°。使用比表面积测试仪在77 K温度下获得了氮气吸附/解吸等温线。

1.3 单体与材料合成

1.3.1 单体TMB的合成 单体TMB的合成如图1所示:在N_2保护下,将无水氯化镍(0.99 g)、三苯基膦(7.9 g)和30 mL重蒸的*N*,*N*-二甲基甲酰胺(*N*,*N*-dimethylformamide, DMF)依次加入容量250 mL三口瓶中。升温至60 ℃,反应30 min后,将锌粉(0.70 g)加入反应体系中,60 ℃反应30 min后,将化合物2-氯-4,6-二甲基嘧啶(2.22 g溶于20 mL重蒸的DMF)滴加到反应体系中,60 ℃反应6 h,反应完毕后,倒入150 mL 2 mol/L的氨水

中，抽滤得到滤液用二氯甲烷和水萃取，再用无水硫酸钠干燥，旋蒸，得棕色油状物，柱层析提纯得到淡黄色固体TMB。^{1}H NMR（$CDCl_3$）：δ 7.18（s，2H），2.70（s，12H）。

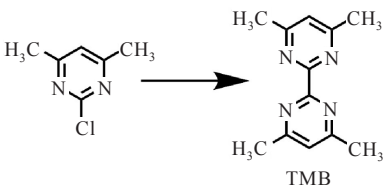

图1　单体TMB的合成示意图

Fig. 1　Schematic diagram of synthesis of monomeric TMB

1.3.2　多孔有机材料TMB-TPAD-POP的合成

多孔有机材料TMB-TPAD-POP的合成如图2所示：在15 mL Pyrex管中加入TMB（10.7 mg，0.05 mmol）和TPAD（13.4 mg，0.1 mmol），然后加入溶剂1 mL乙醇和1，4-二氧六环（体积比为6∶1）混合液，以及和催化剂0.2 mL 1 mol/L NaOH溶液。将反应体系超声15 min，使其均匀分散，然后将管置于−78 ℃丙酮浴冷冻，通过双排管进行3次排气循环，将整个体系密封在耐压玻璃管中，在120 ℃油浴中反应72 h。反应完成后，冷却至室温，然后抽滤，收集粗产物，分别用DMF、甲醇、丙酮洗涤3次。洗净后的粗产物在四氢呋喃溶液中索氏提取24 h，100 ℃真空干燥24 h后得到TMB-TPAD-POP黄色粉末，产率：55%。

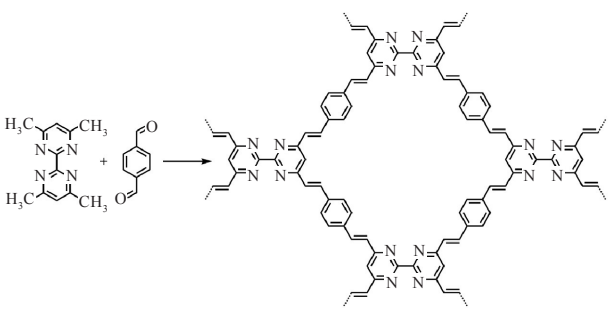

图2　TMB-TPAD-POP的合成示意图

Fig. 2　Schematic diagram of synthesis of TMB-TPAD-POP

2　结果与讨论

2.1　TMB-TPAD-POP的形貌结构表征

如图3（a）所示在TMB-TPAD-POP的粉末晶体衍射图中，未出现晶态材料所具有的衍射峰，说明其为典型的无定型聚合物，在2θ=21°附近出现的宽峰是由芳香环层与层之间堆叠导致的。同时还利用FTIR光谱对单体TMB、TPAD以及合成的TMB-TPAD-POP进行了表征，通过图3（b）可知单体TMB中甲基典型的C—H伸缩振动（2 900~3 100 cm^{-1}）和单体TPAD醛基的C=O伸缩振动（2 870 cm^{-1}）的缺失表明单体TMB与TPAD单体之间发生了缩合。同时在1 631 cm^{-1}处出现的新的C=C伸缩振动，说明单体之间发生了Knoevenagel缩合反应，形成了以碳碳双键连接，高度聚合的POP材料。结合XRD图谱，说明了TMB-TPAD-POP材料的成功制备。

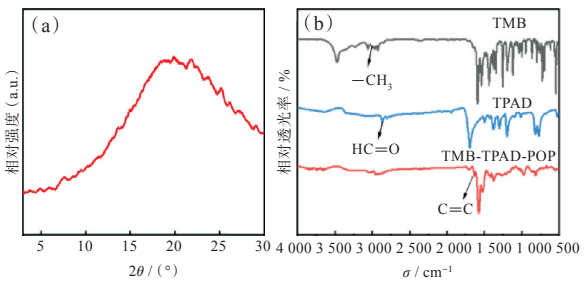

图3　TMB-TPAD-POP的XRD图谱（a）和FT-IR图谱（b）

Fig. 3　XRD pattern（a），FTIR spectra（b）of TMB-TPAD-POP

通过SEM图像，观察TMB-TPAD-POP的表面形貌和结构特征。如图4（a）和图（b）可知TMB-TPAD-POP材料整体呈现出疏松多孔的状态，表面存在大量无规则的孔道网络结构，使得其在催化反应过程中反应底物更易传输，且更易与材料骨架上的催化活性位点接触，从而具备优异的催化反应能力。

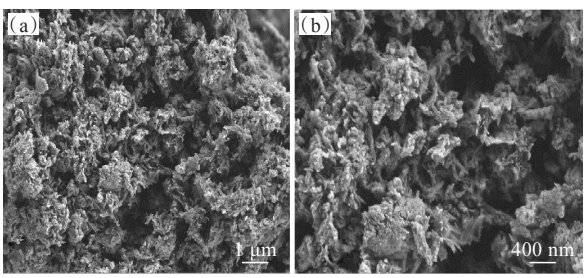

图4　TMB-TPAD-POP的SEM图像

Fig. 4　SEM images of TMB-TPAD-POP

材料的稳定性是影响其实际应用的重要因素，通过热重分析图观察材料的热稳定性。如图5所示，TMB-TPAD-POP在350 ℃之前，仅有少量的质量损失（约5%），可能是由于材料孔道中存在的少量低聚物分解或高沸点溶剂向外逸散所致，持续升温至380 ℃后，材料质量损失的速率逐渐加快，说明TMB-TPAD-POP材料的骨架结构开始坍塌，整体在逐渐分解。以烯烃键连接的TMB-TPAD-POP表现出较好的热稳定性。

POPs的主要特征就是其存在的孔道结构，为了确定具体的孔道信息，在77 K下，对其进行了氮

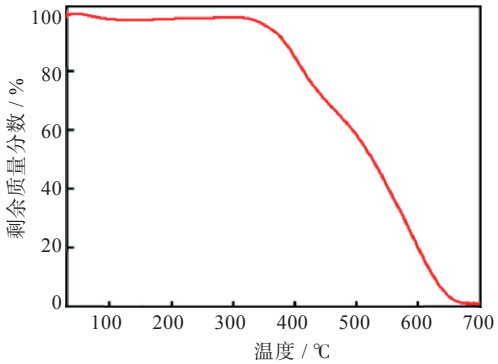

图5 TMB-TPAD-POP的TG曲线

Fig. 5 TG curve of TMB-TPAD-POP

气吸附-解吸附测试。如图6(a)所示,在气体分压较大时(p/p_0 > 0.1)TMB-TPAD-POP的氮气吸脱附曲线出现较为明显的滞后现象,符合IV型吸附等温线的特征,说明TMB-TPAD-POP是一类典型的介孔材料,所得数据通过BET多点法模型计算,结果显示TMB-TPAD-POP的比表面积为65.22 m^2/g。从图6(b)TMB-TPAD-POP的孔径分布图可知,TMB-TPAD-POP的孔径在1.9~87 nm均有分布,平均孔径达到13.44 nm,TMB-TPAD-POP内部分布有大量的介孔,是一类典型的多孔有机材料。其丰富的孔道结构,也为其在催化领域的应用提供了基础。

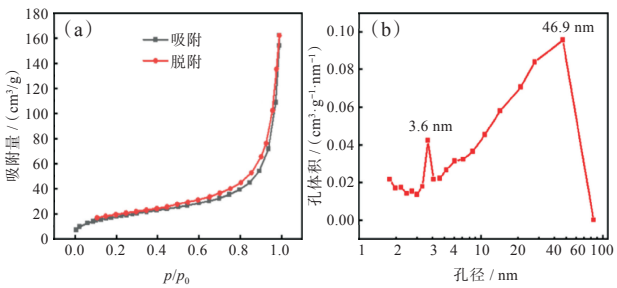

图6 TMB-TPAD-POP的氮气吸附脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 6 Nitrogen adsorption and desorption curve (a) and pore size distribution curve (b) of TMB-TPAD-POP

2.4 POPs对Knoevenagel缩合反应的催化性能研究

以苯甲醛和乙二腈为模板反应(如图7),在室温条件下(25 ℃),催化剂用量为5 mg测试了TMB-TPAD-POP的催化作用。如图8所示,以TMB-TPAD-POP为催化剂在6 h时产率已经达到93%,在8 h时已经反应完全,产率为99%。从TMB-TPAD-POP的SEM图和孔径分布图可知,TMB-TPAD-POP其表面具备多样的孔道结构,使其在催化过程中反应底物能够与联嘧啶骨架上的氮原子活性位点充分接触,具有优异的催化效果。

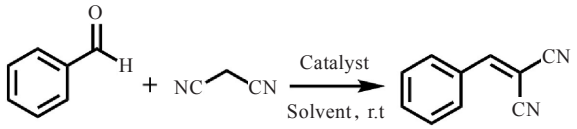

图7 丙二腈与苯甲醛Knoevenagel缩合反应示意图

Fig. 7 Scheme of Knoevenagel condensation of malononitrile and benzaldehyde

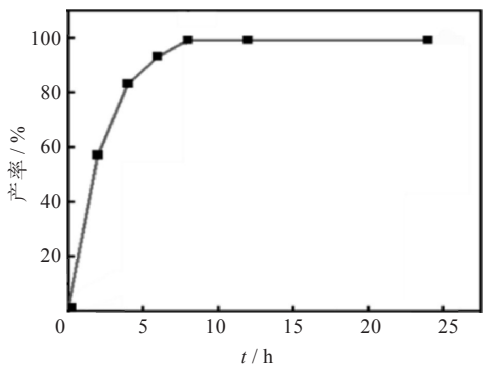

图8 TMB-TPAD-POP催化丙二腈与苯甲醛Knoevenagel缩合反应的产率随反应时间的变化关系

Fig. 8 Knoevenagel condensation of TMB-TPAD-POP-catalyzed malononitrile and benzaldehyde: yield vs. reaction time

2.5 TMB-TPAD-POP催化反应影响因素探究

为了筛选最佳反应条件,以TMB-TPAD-POP为催化剂,丙二腈与苯甲醛的反应为反应。分别在1、2、3、4、5和6 mg的TMB-TPAD-POP的量下进行反应。随着催化剂的用量从1 mg增加到6 mg,在反应时间为8 h的条件下,其催化效果逐渐提高,如图9所示,当催化剂的量在5 mg时,其催化效果已经达到最佳,因此确定最佳催化时间为8 h,催化剂的用量为5 mg。

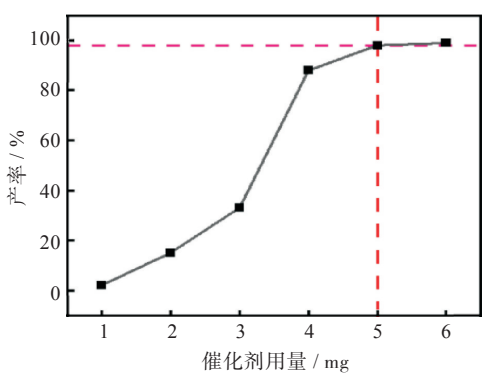

图9 TMB-TPAD-POP催化丙二腈与苯甲醛Knoevenagel缩合反应的产率随催化剂用量变化关系

Fig. 9 Knoevenagel condensation of TMB-TPAD-POP-catalyzed malononitrile and benzaldehyde: yield vs. catalyst dosage

确定反应时间为8 h,催化剂用量为5 mg后,在室温下(25 ℃)针对不同溶剂体系对TMB-

TPAD-POP的催化性能的影响进行了探究，如图10(a)所示，在CH_2Cl_2、CH_3CN等溶剂存在的情况下，催化效果有所降低，其产率明显低于无溶剂条件下的产率。这可能是由于活性官能团被这些溶剂溶剂化导致其催化活性降低，也可能是由于TMB-TPAD-POP的催化活性位点与H_2O、EtOH等溶剂之间的氢键发生作用降低了催化效率，导致产率不高。因此，最终确定最佳反应条件为在25 ℃无溶剂条件下，催化剂用量为5 mg，反应时间8 h，在此最佳条件下，TMB-TPAD-POP的催化效率可达到99%。

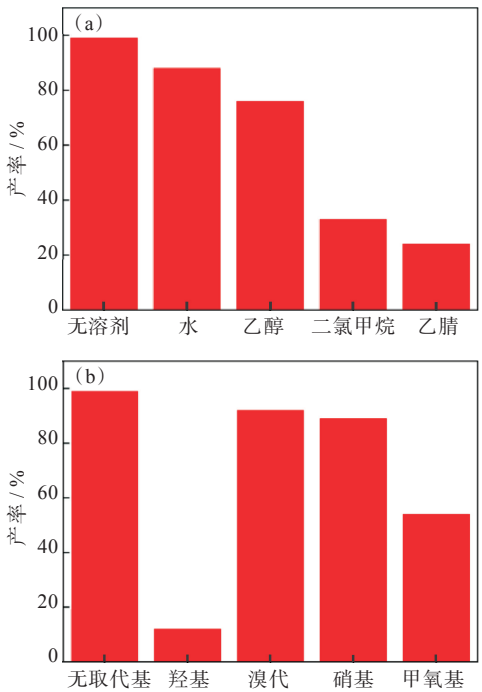

图10　(a)不同溶剂体系对反应的影响；(b)不同取代基对反应的影响

Fig. 10　(a) Effect of different solvent systems on the reaction; (b) Effect of different substituents on the reaction

同时，在实际应用时，催化剂需要良好的通用性及适用范围，因此在最佳反应条件下，测试了TMB-TPAD-POP对几种具有不同取代基的苯甲醛衍生物的催化性能。如图10(b)所示，在最佳反应条件下，几种底物均能得到其对应的产物，而其中含$-NO_2$、−Br等吸电子基团的苯甲醛衍生物转化为相应产物时，产率较高，均在90%左右，而催化具有$-OCH_3$和−OH等给电子基团的苯甲醛衍生物时产率较低，结果表明，在Knoevenagel缩合反应中，具有吸电子基团的反应底物比具有给电子基团的反应底物的反应活性更高。

为了进一步说明TMB-TPAD-POP的催化优势，将TMB-TPAD-POP与其他已报道的非金属催化剂催化Knoevenagel缩合反应的催化性能进行对比，如表1所示，TMB-TPAD-POP表现出了优异的催化活性。

表1　其他无金属催化剂对丙二腈与苯甲醛Knoevenagel缩合反应的产率

Tab. 1　Yields of Knoevenagel condensation of malononitrile and benzaldehyde with varied metal-free catalysts

催化剂	用量 / mg	时间 / h	溶剂	温度	产率 / %	文献
TpTab POP	2	3	EtOH	rt.	98.7	[14]
mp-PBI	50	6	MeCN	rt.	62	[15]
PPBI	50	24	MeCN	rt.	55	[15]
BPOOP-2	9.6	6	MeOH	40 ℃	67	[16]
IPPI	10	3	H_2O	rt.	98	[17]
TP-TPA-COF	15	8	---	rt.	99	[10]
TMD-TPAD-POP	5	8	---	rt.	99	本文

2.6　TMD-TPAD-POP的循环催化性能测试

在实际应用中，回收性能也是评价催化剂的一个非常重要的指标。在选定的Knoevenagel缩合反应中，以最佳条件进行反应，反应后经过滤，溶剂洗涤后回收TMD-TPAD-POP，回收得到的TMD-TPAD-POP几乎未出现明显损失，随后将回收所得TMD-TPAD-POP用于相同条件催化反应，循环使用6次后，活性也没有明显变化。如图11所示，催化产率均能保持在95%以上。这表明TMD-TPAD-POP结构中的骨架结构非常稳定，催化反应体系对TMD-TPAD-POP几乎没有负面影响。

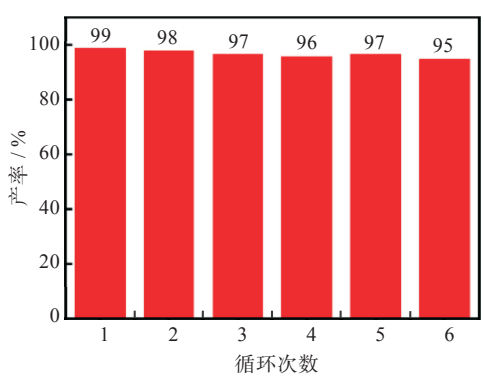

图11　TMD-TPAD-POP的循环催化性能

Fig. 11　Cyclic catalytic performance of TMD-TPAD-POP

通过FTIR、XRD对6次循环后的TMD-TPAD-POP进行了表征。如图12所示，回收的TMD-TPAD-POP的FTIR光谱和其XRD几乎没有变化，这也进一步证实了TMD-TPAD-POP具有良好的循环稳定性。

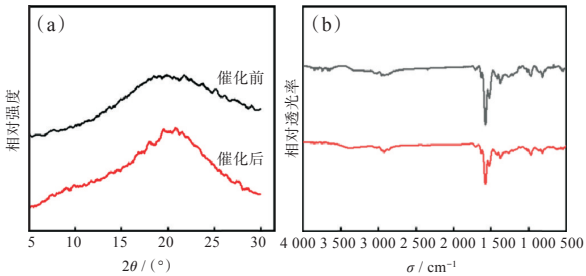

图12 循环使用6次后的图谱:(a)XRD,(b)FT-IR

Fig. 12 After six cycles of recycling: (a) XRD pattern, (b)FTIR spectra

2.7 TMD-TPAD-POP催化Knoevenagel缩合反应的机理研究

本研究合成的催化剂,以POPs结构中的联嘧啶骨架的氮原子为催化位点,是一种高效的Knoevenagel反应多相催化剂,嘧啶环上的氮原子对Knoevenagel反应起着重要的催化作用。根据此前文献报道的催化Knoevenagel反应机理[18-19],在此提出了TMD-TPAD-POP催化醛与丙二腈缩合反应的机理,如图13所示。首先,TMD-TPAD-POP中的联嘧啶环中的氮原子提供碱性位点,对活性亚甲基化合物的α-碳进行去质子作用,形成碳负离子中间体(1),随后形成的碳负离子对苯甲醛的羰基进行亲核攻击,形成了四面体中间体(2)。最后,加成中间体(3)经过质子化和脱水后迅速转化为苄基单丙腈。

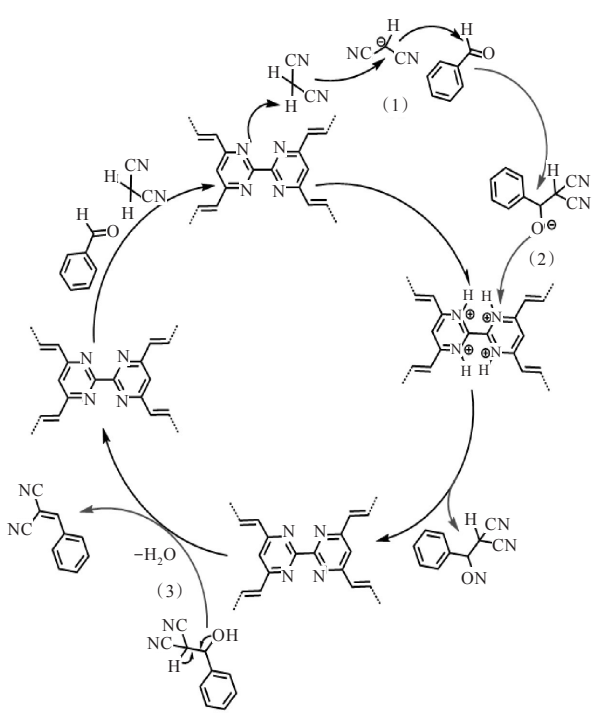

图13 TMD-TPAD-POP催化Knoevenagel缩合反应的机理

Fig. 13 Mechanism of Knoevenagel condensation catalyzed by TMD-TPAD-POP

3 结 论

以TMB和TPAD为原料,通过Knoevenagel缩合合成了以sp^2碳连接的TMB- TPAD-POP。成功将联嘧啶富氮杂环骨架引入到POP材料中。所合成的POP具有良好的物理化学稳定性,测试了其催化性能。研究表明在25 ℃且无溶剂条件下,TMB-TPAD-POP用量为5 mg,在8 h内催化苯甲醛与丙二腈Knoevenagel缩合产率达到99%,同时TMB-TPAD-POP在回收循环使用6次后,其催化效率仍没有明显降低。结果显示通过构筑单元的选择,能够显著提高材料的催化性能,可能是因为增加POP的连接长度,在一定程度上扩大了材料的孔道尺寸,暴露更多的活性位点,同时大的孔道在催化过程中也方便反应底物能够充分的与碱性活性位点接触以及产物的脱除。

参考文献

[1] LIU W H, YANG Y, GUO L, et al. Recent advances in porous organic polymers for sustainable gas separations [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155569.

[2] 于明涛, 唐霞霞, 王其彪, 等. 多孔有机聚合物接枝聚丙烯酸酯复合微球的合成及吸油性能研究 [J]. 武汉工程大学学报, 2024, 46(3): 250-257.

[3] SONG J H, KANG D W. Hazardous nitroaromatic explosives detection by emerging porous solid sensors [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 492: 215279.

[4] BAYATANI M, TORABI M, YARIE M, et al. Fabrication of an imidazolium-based magnetic ionic porous organic polymer for efficient heterogeneous catalysis of Betti reaction [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 390: 122863.

[5] 高文秀, 吕杰琼, 高永平, 等. 富氮多孔有机聚合物催化制备α-氰基肉桂酸乙酯 [J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(6): 218-225.

[6] LIM J, KIM M S, JANG W, et al. Solution-processable porous organic polymer for tailoring the charge transport property of planar perovskite solar cells [J]. Dyes and Pigments, 2020, 178: 108332.

[7] CUI X, XU Z L, LI Y H, et al. Nanosilver deposited on a porphyrin-benzothiadiazole functionalized nitrogen and sulfur rich porous organic polymer for reduction of 4-nitrophenol [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 328: 111468.

[8] ZHAO H, YU G Q, YUAN M, et al. Ultrafine and highly dispersed platinum nanoparticles confined in a

triazinyl-containing porous organic polymer for catalytic applications [J]. Nanoscale, 2018, 10(45): 21466-21474.

[9] AN S H, LI X W, SHANG S S, et al. One-dimensional covalent organic frameworks for the 2e-oxygen reduction reaction [J]. 2023, 62(14): e202218742.

[10] CHEN X H, LI Y Q, JIA L H, et al. N-doping and structural regularity of covalent organic frameworks (COFs) tune the catalytic activity for knoevenagel condensation reaction [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 328: 124352.

[11] WU S, ZHANG Y, JIANG H Y, et al. Anchoring Pd(OAc)2 on amide-bonded covalent organic frameworks: an efficient heterogeneous Pd@OC-MA catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions in water [J]. Tetrahedron, 2020, 76(48): 131664.

[12] LIU N, WU F, XU J, et al. Metal-free Knoevenagel condensation catalyzed by mesoporous and nitrogen-distribution-tunable supported carbon nitride [J]. Research on Chemical Intermediates, 2022, 48(5): 1989-2006.

[13] MACHADO T F, VALENTE A J M, SILVA SERRA M E, et al. Diazo-coupled porous organic polymers as efficient catalysts for metal-free Henry and Knoevenagel reactions [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 355: 112561.

[14] BISBEY R P, DICHTEL W R. Covalent organic frameworks as a platform for multidimensional polymerization [J]. ACS Central Science, 2017, 3(6): 533-543.

[15] BISWAL B P, CHANDRA S, KANDAMBETH S, et al. Mechanochemical synthesis of chemically stable isoreticular covalent organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(14): 5328-31.

[16] DAS G, BALAJI SHINDE D, KANDAMBETH S, et al. Mechanosynthesis of imine, β-ketoenamine, and hydrogen-bonded imine-linked covalent organic frameworks using liquid-assisted grinding [J]. Chemical Communications, 2014, 50(84): 12615-12618.

[17] PENG Y W, XU G D, HU Z G, et al. Mechanoassisted synthesis of sulfonated covalent organic fFrameworks with high intrinsic proton conductivity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(28): 18505-18512.

[18] 吕杰琼, 谢晖, 高永平, 等. 富氮类共价有机骨架材料 COF-MC 催化 Knoevenagel 缩合反应的应用 [J]. 化工进展, 2022, 41(6): 2993-3001.

[19] 高文秀, 吕杰琼, 谢晖, 等. 酸、碱催化 Knoevenagel 缩合反应机理的研究 [J]. 山东化工, 2021, 50(1): 105-107.

本文编辑:张　瑞